

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-219588

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

D 2 1 H 15/02

B 4 1 M 5/26

D 2 1 H 11/20

F I

D 2 1 H 5/14

Z

B

B 4 1 M 5/18

H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-21616

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月4日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 末永 浩

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 石川 久夫

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(54) 【発明の名称】 低密度塗工シート

(57) 【要約】

【課題】 嵩高性に優れ、十分な強度を有し、かつ表面の平滑性が良好であり、各種の印刷用紙、包装用紙、又は情報用紙として使用される低密度塗工シートを提供し、更には、記録感度の優れた感熱記録シートを提供する。

【解決手段】 結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維と、湿潤カールファクターが0.4~1.0の範囲にあるカールドファイバーを含有し、かつ密度が0.05~0.45 g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有する低密度塗工シート、又は感熱記録シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維と、湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲にあるカールドファイバーを含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有することを特徴とする低密度塗工シート。

【請求項2】 前記塗工層が、前記支持体の表面に顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工し、湿潤状態の塗工層表面を、加熱された鏡面ドラムに圧接して乾燥することにより鏡面仕上げされたキャスト塗工層である請求項1記載の低密度塗工シート。

【請求項3】 前記塗工層が、感熱記録材料を含有する感熱記録層である請求項1記載の低密度塗工シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗工シートに関するものである。さらに詳しくは、本発明は各種の印刷用紙、包装用紙、或いは情報用紙等に使用され、低密度なシートを支持体として塗工層を設けた低密度塗工シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に塗工シートは、原紙表面に顔料および接着剤等を含有する塗工液を塗工して製造されるが、その製造方法あるいは用途により、アート紙、コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の印刷用塗工シート、包装用塗工シート、高級白板紙等の塗工シート、或いは感熱記録紙、感圧記録紙、静電記録紙等の特殊紙用塗工シート等に分類され、その殆どがパンフレット、カレンダー、週刊誌、書籍や包装用紙や各種情報用紙等として利用されている。近年、このような塗工シートも通常の紙と同様に、省資源、物流コスト低減の面から軽量化が求められており、軽量化の一方向として低密度化が期待されている。しかしながら、通常のパルプを使用したのでは、パルプの種類、叩解調成条件、抄紙条件或いは仕上げ条件等を如何に変えても、十分な低密度性のものは得られなかった。或いは、比較的低密度のものが得られても、強度の面で問題があった。

【0003】低密度シートを得る方法としては、他にセルロース繊維に粒子状の発泡剤を混入して得られる原紙を加熱することにより発泡させて低密度で嵩高な紙を製造する方法（特開平5-339898号公報）、セルロース繊維に中空球状バテライト型炭酸カルシウムを配合してなる嵩高紙（特開平3-124895号公報）、柔軟化剤の存在下で繊維に架橋剤を反応させて得られる架橋パルプと、熱融着性繊維の混合物を成型して得られる嵩高性シート（特開平4-202895号公報）、捲縮形態がスパイラル捲縮である偏心芯軸型又はサイドバイサイド型複合繊維からなる嵩高紙（特開平2-300398号公報）等が開示されている。しかしながら、これ

らの方法によって得られた低密度シートは繊維同士の接触点が少なく、セルロース繊維と強く結合することができないので、低密度には優れていても強度が低く、これら低密度シートの表面に塗工液を塗工した低密度塗工シートにおいても強度が低い、平滑性が劣る等の問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、各種の印刷用紙、包装用紙、又は情報用紙等に使用される塗工シートにおいて、嵩高性に優れ、十分な強度を有し、かつ表面平滑性の良好な低密度塗工シートを提供し、更には、記録感度の優れた感熱記録シートを提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の低密度塗工シートは、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維と、湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲にあるカールドファイバーを含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有することを特徴とするものである。また、本発明の低密度塗工シートは、前記塗工層が、前記支持体の表面に顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工し、湿潤状態の塗工層表面を、加熱された鏡面ドラムに圧接して乾燥することにより鏡面仕上げされたキャスト塗工層であるのが好ましい。さらに、本発明の低密度塗工シートは、前記塗工層が、感熱記録材料を含有する感熱記録層であるのが好ましい。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者等は、上記問題点を解決するために、嵩高性に優れ、シート強度が強く、平滑性のよい低密度塗工シートを得るべく鋭意検討した結果、微細繊維が繊維同士の結合強度を強くすること、並びに、架橋され、ねじれや変形のようなカールが付与された結合強度が極めて低いセルロース繊維（カールドファイバー）が嵩高性に優れるということに着眼し、その中から特定の微細繊維とカールドファイバーを組み合わせることによって、得られる低密度シートが強度に優れ、この表面に塗工液を塗布した塗工シートが低密度で強度に優れしかも平滑性のよいものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明に用いられる微細繊維の素材としては、通常天然高分子繊維、合成高分子繊維、半合成高分子繊維等、或いはこれらに適宜機械的処理または化学的処理を施したもの等が挙げられる。天然高分子繊維としては、例えば、針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、GP、TMP（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、コットンパルプ、リントーパルプ、古紙パルプ等のパルプ繊維、及びバクテリアセルロース等のセルロース系繊維、さらにウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維

やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維糖が挙げられる。合成高分子繊維としては、例えば、脂肪族ポリエステル系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アラミド繊維等のように単量体から合成された繊維が挙げられる。また、半合成高分子繊維としては、例えば、アセチルセルロース系繊維等のように、天然物を化学修飾して得られる繊維が挙げられる。

【0008】これらの中でも、セルロース系繊維、脂肪族ポリエステル繊維、及びアセチルセルロース系繊維等のように生分解性を有するものが好ましく用いられる。さらに、原料供給の安定性及び価格の面から、セルロース系繊維またはこれら进行处理して得られるものが、より好ましい。本発明においては、上記の如き微細繊維を、単独使用或いは二種以上併用することができる。

【0009】本発明では、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を使用することを特徴とし、実用的に十分な強度を有する低密度シートが得られる。結合強化ファクターが0.15未満の微細繊維を使用した場合、カールドファイバー同士の結合が不十分となり、得られる低密度シートは、強度の低いものとなり実用的でない。好ましくは結合強化ファクターが0.15～1.50の範囲の微細繊維が使用され、より好ましくは0.20～1.50の範囲のものが使用される。結合強化ファクターが0.20以上の微細繊維を使用することにより、シート強度は著しく改善される。尚、1.50を超える場合、本発明において品質的には使用することが可能であるが、微細繊維の製造コストが高くなる。

【0010】本発明で言う結合強化ファクター(BF)は、 $(E2-E1)/E1$ で計算される。但し、E1は、広葉樹晒クラフトパルプ50重量%及び針葉樹晒クラフトパルプ50重量%を混合して水性スラリーとし、カナダ標準フリーネス500mlまで叩解し、手抄マシンにて脱水・風乾し、その後130℃で1分間熱処理して坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製し、20℃、65%RHに調湿した後に測定された超音波弾性率を示す。E2は上記混合叩解パルプ繊維の50%を微細繊維で置き換えて水性スラリーを調製し、E1を測定するのと同じ方法でシート作製、測定した場合の超音波弾性率を示す。

【0011】本発明に使用される微細繊維としては、機械的処理を施して得られる微細繊維が好ましい。機械的処理を施したものは枝分かれした形状になりやすく、層間強度アップの効果が極めて大きい。中でも、層間強度アップの効果の大きさ、及び製造の容易さからするとパルプ繊維を湿式で機械的に処理して得られる微細繊維パルプが特に好ましい。

【0012】機械的処理としては、例えば、媒体攪拌ミル処理(特開平4-18186号公報)、振動ミル処理(特開平6-10286号公報)、高圧均質化装置での処理、コロイドミル処理、叩解機処理等が挙げられる

が、本発明では特に処理装置を限定するものではない。前記処理装置のうちで、媒体攪拌ミルや振動ミルによって得られる微細繊維パルプは、他の処理装置で得られるパルプ繊維より柔軟性に富んだものが得やすく、繊維の長さ方向だけでなく3次的に微細繊維化が施されるために、本発明で用いるカールドファイバー同士を効率よく、又強固に結合することができるため特に好ましい。

【0013】因みに、媒体攪拌ミルは、ガラスビーズ或いはアルミナビーズ等を充填した粉碎容器に攪拌機を挿入して高速で回転させて、剪断応力によってスラリー中の分散物を粉碎する装置で、塔式、槽式、流通管式、アニュラー式等がある。又、振動ミルは、粉碎容器を高速振動させ、容器内に充填されたビーズ、ボール、ロッド等によってスラリー中の分散物に衝撃力、剪断力等の力を作用させて粉碎する装置である。又、高圧均質化装置は、高い圧力をかけて小径オリフィス間を通過させて、スラリー中の分散物を粉碎する装置である。

【0014】本発明に使用されるパルプ繊維の機械的処理によって得られた微細繊維の大きさについては、特に限定するものではないが、数平均繊維長が0.01～0.80mmの範囲のものが好ましく使用される。中でも歩留り及び分散性の面で0.05～0.60mmの範囲のものがより好ましい。微細繊維の形態としては、その大部分が細い繊維でできたものや、パルプ繊維の一部がフィブリル化してその部分だけ細い繊維状となって分散しているもの等、いろいろな形態がある。そのため、繊維幅については、パルプ繊維の種類、処理方法によって異なり一概には言えないが、通常0.1～30μmの幅のものが好ましく使用される。しかし、本発明は特にこれにより限定されるわけではない。

【0015】本発明の微細繊維としては、保水度の値が150～500%の範囲にあるものが好ましい。より好ましくは165～500%の範囲のもので、特に好ましくは210～450%の範囲のものである。保水度が150%未満の場合には、繊維の結合能力が不十分なために、カールドファイバー同士を結び付ける力が十分でなく、このような微細繊維とカールドファイバーの組合せで得られた低密度シートは、強度が不十分で、用途によっては実用不可となる場合がある。一方、保水度が500%を超えると、微細繊維の製造コストが高くなる。因みに、保水度は、湿潤状態にある繊維を15分間3000Gの遠心力で脱水した後にその繊維が保持している水の量を絶乾繊維1g当たりの量として表示した値(%)と定義されるもので、その測定方法はJAPAN TAPPI No. 26-78に規定されている。

【0016】カールドファイバーは、架橋反応による化学結合によってカールやネジレのような変形を固定化した、元の繊維の長さとは比べて見掛けの長さが小さくなったパルプ繊維であり、通常、パルプ繊維にエピクロロヒドリン等の架橋剤を添加した後、機械的攪拌を施し、次

いでフラップ化と加熱処理を行うことによって得られる。このカールドファイバーとしては、例えば、C2～C8のジアルデヒド並びに酸官能基を有するC2～C8のモノアルデヒドを使用してセルロース系繊維の内部を架橋させた平均保水度28%～50%の架橋繊維（特公平5-71702号公報）、C2～C9のポリカルボン酸を用いてセルロース系繊維を内部架橋させた保水度25%～60%の架橋繊維（特開平3-206174号公報、特開平3-206175号公報、特開平3-206176号公報参照）、更には市販のもの（例えば、米国ウェアハウザー社製、商品名：HBA-FF、NHB405、NHB416等）等が挙げられる。

【0017】本発明では湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲にあるカールドファイバーが用いられる。この範囲のカールドファイバーと微細繊維の組み合わせで低密度性と強度のバランスの理想的なものが得られる。因みに、湿潤カールファクターが0.4未満では、低密度性が小さくなり、微細繊維との組み合わせで得られる低密度シートの密度が高いものとなる。一方、湿潤カールファクターが1.0を越えて大きくなると、低密度化に対する効果よりも、バルブ繊維に変形を付与する際の機械的処理の強化によって生ずるバルブ繊維の損傷による繊維強度の低下のため、シートの強度が低下し好ましくない。

【0018】因みに、湿潤カールファクターとは、湿潤状態での繊維の変形の程度を示す指標で、カールドファイバーを室温下、24時間純水に浸漬した後の繊維の実際の長さ（LA）と繊維の最大投影長さ（繊維を囲む長方形の最長辺の長さ、LB）を顕微鏡を用いて測定し、 $\left[ \left( LA / LB \right) - 1 \right]$ で算出される値で、直線的な元の繊維の長さからどれだけ曲線化しているかを数値化したものである。

【0019】湿潤状態でのカールの状態を示す湿潤カールファクターが重要となるのは、乾燥状態でのカールファクターがいくら高くても湿潤カールファクターが小さければ湿潤することでカールが戻ってしまい、低密度に成り難いからである。湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲のカールドファイバーは、バルブ繊維に相当量変形が付与されて屈曲しており、しかも架橋結合が施されているので繊維は剛直であり、そのためこれ単独からなるスラリーを脱液・乾燥して得たものは低密度シートになる。しかし、この材料は繊維同士の絡み合いが弱く、又、架橋処理によりセルロース分子の水酸基（-OH）が減少しているために、水酸基による水素結合も生成し難くなっており、得られたものはシート強度が弱く、実用に供することができない。

【0020】本発明においては、得られるシートの低密度性と強度のバランスの点で、保水度が25～65%の範囲にあるカールドファイバーの使用が好ましいが、これにより限定されるわけではない。

【0021】本発明におけるカールドファイバーと微細繊維の混合比率は、その比率を変えることで密度と層間強度のバランスをコントロールすることができるので、目的に応じて適宜選択することができる。即ち、密度よりも層間強度を重視する場合には、微細繊維の配合を増やし、逆に層間強度よりも密度を重視する場合には、カールドファイバーを増やした配合を選択すればよい。中でも、微細繊維を全繊維総乾重量当たり3～65重量%、カールドファイバーを全繊維総乾重量当たり35～97重量%の割合で混合して用いた場合、密度とシート強度のバランスが特に優れ好ましい。

【0022】本発明における塗工する前の低密度シートを製造する原料スラリーに、目的に応じて上記カールドファイバー、微細繊維以外に適宜、結合強化ファクターが0.15未満の天然バルブ繊維、有機合成繊維、無機繊維、紙力増強剤、発泡性マイクロカプセル、サイズ剤、耐水化剤、撥水剤、填料、歩留向上剤、PH調整剤、スライムコントロール剤、増粘剤、防腐剤、難燃剤、抗菌剤等を選択し配合することができる。これらは複数種併用することも出来る。

【0023】結合強化ファクターが0.15未満の天然バルブ繊維としては、例えば、針葉樹化学バルブや広葉樹化学バルブ、或いはGP、TMP（サーモメカニカルバルブ）等の機械バルブ、古紙バルブ、コットンバルブ、リントーバルブ等の漂白又は未漂白で、未叩解、又は叩解したもの、或いは化学的処理により繊維の剛性を強化したものを挙げることができる。因みに化学的処理により繊維の剛性を強化したものとしては、具体的にはマーセル化バルブ、液体アンモニア処理バルブ等の膨潤バルブが挙げられる。該繊維は化学的処理を施さない繊維よりも低密度化への効果がある。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。このバルブ繊維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～60重量%の範囲で添加される。

【0024】有機合成繊維としては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等が挙げられるが、中でも、脂肪族ポリエステル、アセチルセルロースの様な生分解性繊維が特に好ましい。また、該繊維の形状としては、直線的な繊維よりもカール等の曲がりを有する繊維が低密度化への効果が期待できるので好ましい。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この有機合成繊維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。有機合成繊維の添加は一般的に水湿潤状態での強度向上等に効果がある。

【0025】無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、活性炭繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、シリカ・アルミナシリケート繊維、ロックウール繊維等

を挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この無機繊維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0~30重量%の範囲で添加される。無機繊維の添加は一般的に耐熱性向上等に効果がある。

【0026】紙力増強剤としては、例えば、澱粉、化工澱粉、植物ガム、PVA等の乾燥紙力増強剤、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド尿素ホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミドエピクロヒドリン樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル樹脂、ポリエチレンイミン樹脂等の湿潤紙力増強剤を挙げることができる。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。紙力増強剤の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0~10重量%の範囲で添加される。紙力増強剤の添加は一般的に強度向上等に効果がある。特に湿潤紙力増強剤を用いると、水湿潤状態での強度向上に大きな効果がある。

【0027】本発明で使用する低密度シートに使用可能な発泡性マイクロカプセルは、樹脂微粒子中に低沸点溶剤を内包したもので、70~150℃の温度で直径が3~5倍、体積で30~120倍に膨張する平均粒径が5~30 $\mu\text{m}$ の粒子である。樹脂としては、通常塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の共重合体からなる熱可塑性樹脂が使用され、低沸点溶剤としては通常イソブタン、ペンタン、石油エーテル、ヘキサン、低沸点ハロゲン化炭化水素等の低沸点溶剤を用いて製造されたものが使用される。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この発泡性マイクロカプセルの配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0~30重量%の範囲で添加される。発泡性マイクロカプセルは乾燥工程での熱によって発泡し、密度をさらに低下させる効果がある。

【0028】サイズ剤としては、シートの製法によってロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、無水ステアリン酸、澱粉、化工澱粉、カゼイン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられるが、特にこれにより限定されるわけではない。本発明の低密度シートに、更に強い耐水性を持たせたい場合に使用する耐水化剤、撥水剤等としては、上記湿潤紙力増強剤を耐水化剤として使用できる他、アルデヒド基を有するホルムアルデヒド、グリオキサール、ジアルデヒド澱粉、多価金属化合物である炭酸アンモニウムジルコニウム等が挙げられる。撥水剤としては、各種ワックス(天然ワックス、石油系ワックス、塩素化パラフィン、ワックスエマルジョンなど)、高級脂肪醇誘導体、合成樹脂類、クロム錯塩、ジルコニウム塩、シリコン樹脂などが挙げられるが、特にこれにより限定されるわけではない。

【0029】尚、上記のサイズ剤、耐水化剤、撥水剤、あるいは難燃剤、抗菌剤のような薬品類は、紙料調成中に混合、つまり内添してもよいし、あるいは低密度シートを製造した後に表面塗工、つまり外添してもよい。外添の具体的な方法としては、抄紙機のオンマシンでサイズプレスやスプレーにて塗工してもよいし、オフマシンで塗工してもよい。特にこれによって限定されるわけではない。勿論内添・外添を併用しても構わない。

【0030】本発明に使用する低密度シートの原料スラリーは、通常攪拌機を有する装置でバッチ式或いは連続的に調製される。カールドファイバーは長時間水湿潤状態で放置せず、できるだけ低密度シート製造の直前に離解し、微細繊維と混合するのが望ましい。その理由は、カールドファイバーの親水性は通常のバルブよりも下がっているものの長時間水中につけて置くと、水を含んで繊維自体も柔軟となり、得られる低密度シートの密度が上がるからである。従って、水系スラリーの調製はバッチ式よりも低密度シートの製造に合わせて調製出来る連続方式が好ましい。

【0031】スラリーを形成するのに用いられる媒体としては通常水が使用されるが、他に水とアルコール(メタノールあるいはエタノール等)の混和液、アルコール、アセトン、酢酸エチル、グリセリン等の有機溶媒を使用することができる。スラリーの濃度は、低密度シートの製造装置によって異なるが、通常乾燥固形分量が0.05~5重量%の範囲に調製される。一般的には抄紙機の場合には、乾燥固形分量が0.05~2重量%となる様に調整される。あまり濃度が高いとカールドファイバーと微細繊維の混合がうまく行われなため好ましくない。本発明の低密度シートの製造は媒体を使うスラリー方式、所謂ウェット方式で行われるが、ドライ方式に比べて繊維の混合が均一で、繊維間の水素結合が効率よく形成されるので、強度の強いシートが得られる。

【0032】本発明に使用する低密度シートは、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等、一般に製紙用として使用されている抄紙機を使って製造することができる。これらの抄紙機によって得られるシートの厚みは、通常30 $\mu\text{m}$ ~5mmである。得られるシートの密度は、カールドファイバーや微細繊維の種類或いはその配合比率、又他の添加物の種類或いは配合量に影響されるが、それ以外に、製造段階でのシートにかかる圧力が重要で、出来るだけ低密度にするためには、ワイヤー部での脱水圧を弱めるためサクションロールの真空度を抑える、ダンディロールの圧力を出来るだけ下げる、プレス圧を下げる、ドライヤーのカンバスの張り及びサイズプレスのプレス圧を弱める、オンマシンのカレンダーを使わない等の工夫が重要となる。本発明では、密度が0.05~0.45 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲のシートが使用される。密度が0.05 $\text{g}/\text{cm}^3$ 未満のものは、強度的にも十分なものを得ることが困難であ

る。又、 $0.45\text{ g/cm}^3$ を越えるものは、低密度塗工シート用の支持体としては、嵩高性や断熱性等が不十分である。

【0033】本発明者等は、このカールドファイバーと特定の微細繊維を組み合わせることによって、カールドファイバーと他の結着材の組合せでは到底成しえなかった低密度と強度のバランスのとれたシート材料となり得ることを見出し、このシート表面に塗工層を設けて、低密度でありながらシート強度の強く、平滑性のよい各種低密度塗工シートを提供することに成功した。本発明の低密度塗工シートは、顔料や、接着剤を含有する塗工液を上記低密度シートの片面あるいは両面に塗工して得られる低密度塗工シートであり、使用される塗工液の組成としては、下記材料を本発明の所望の効果を妨げない範囲で適宜使用することができる。

【0034】塗工層には、その使用目的に応じて種々の材料が用いられ、例えば、印刷用の低密度塗工シートにおいては、主成分として顔料及び接着剤が用いられる。使用される顔料としては、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、サチンホワイト、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、タルク、亜硫酸カルシウム、石膏、硫酸バリウム、ケイソウ土、二酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ベントナイト、セリサイト等の無機顔料やポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、尿素ホルマリン樹脂等の真球、中空あるいはさまざまな形状に加工されたタイプのプラスチックビグメントと称される有機顔料や前記発泡性マイクロカプセル等があり、必要に応じて適宜組み合わせ使用することができる。

【0035】また、接着剤としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合ラテックス、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル重合体または共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体ラテックス等のラテックス、各種澱粉、化工澱粉、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白等の蛋白類、各種ポリビニルアルコール、各種ポリアクリルアミド、メラミン樹脂等の合成樹脂系接着剤、各種セルロース誘導体等が、適宜選択して使用される。接着剤は、通常顔料100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~30重量部の範囲で配合される。塗工液中には用途に応じて、分散剤、可塑剤、pH調整剤、消泡剤、流動変性剤、耐水化剤、接着剤、着色染料、紫外線防止剤等の各種助剤が適宜配合される。塗工液の固形分濃度は30重量%~75重量%であるが、操作性を考慮すると40~70重量%の範囲が好ましい。

【0036】シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で片面2~40 $\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。塗工量が2 $\text{ g/m}^2$ より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分

に被覆するのが困難になることが多い。また、40 $\text{ g/m}^2$ を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、5~25 $\text{ g/m}^2$ の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてもよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。

【0037】上述の塗工液組成物は、一般の塗工シートの製造に用いられる塗工装置、例えばブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、ダイスロットコーター、グラビアコーター、チャンプレックスコーター、サイズプレスコーター等の塗工装置を設けたオンマシンあるいはオフマシンコーターによって塗工することができるが、塗工装置はこれらに限定されるものではない。

【0038】また、塗工シートの中でも、表面光沢の優れた低密度キャスト塗工シートは、キャスト塗工液を低密度シートに塗工した後、塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムの表面に圧着（圧接）、乾燥させて光沢仕上げるウェットキャスト法、湿潤状態の塗工層を一旦乾燥させた後、再湿潤液により再度湿潤可塑化させ鏡面を有する加熱ドラム面に圧接して仕上げるリウエットキャスト法、或いは湿潤状態の塗工層をゲル化状態にして加熱ドラム面に圧接して光沢仕上げるゲル化キャスト法等により製造することができる。これらのキャスト仕上げ方法は、いずれも可塑化状態にある塗工層表面を加熱ドラムに圧接、乾燥して加熱ドラムより離型させて鏡面を写し取る点で共通しており、このようにして得られたキャスト塗工シートはスーパーキャレンダー仕上げされた通常の塗工シートに比べて高い白紙光沢と高度な表面平滑性を有し、優れた印刷効果が得られることにより、低密度な高級印刷物や高級紙器等に利用することができる。

【0039】この低密度キャスト塗工シート用の塗工液には、上記低密度塗工シート用塗工液と同様なものを使用することが出来る。塗工液の固形分濃度は30~75重量%であるが、操作性を考慮すると40~70重量%の範囲が好ましい。シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で、片面2~40 $\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。塗工量が2 $\text{ g/m}^2$ より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分に被覆するのが困難になることが多い。また、40 $\text{ g/m}^2$ を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、5~25 $\text{ g/m}^2$ の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或

いは多層の重ね塗工をしてもよい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。低密度シートに予め下塗り層を設け、その上にキャスト塗工すると平滑性の更に良いものが得られるのでより好ましい。

【0040】さらに軽量で、より断熱性のあるシートを得るために、低密度シートを支持体として用い、この支持体表面に、気泡含有塗工液を塗工、乾燥して、多数の微細気孔を有する多孔性塗工層を形成して、低密度泡塗工シートを得ることも可能である。低密度泡塗工シートの塗工層には、公知の水溶性樹脂又は水分散性樹脂等の水性樹脂が用いられ、例えば 水性ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体などの水分散性樹脂が挙げられる。更に必要に応じて、前述の低密度塗工シートの塗工層と同様な顔料を併用してもよく、また塗膜強度を強くするために、前述の接着剤を混合してもよい。その他、塗工液には水溶性高分子の増粘剤や界面活性剤等の整泡剤を添加してもよい。

【0041】樹脂含有塗工液に機械的攪拌を施して、多数の微細気泡を形成して含有させ、この気泡含有樹脂塗工液を低密度シート上に、塗工、乾燥して低密度泡塗工シートを製造することができる。混合液に気泡を形成、分散させる装置としては、例えば遊星運動をしつつ回転する攪拌翼を有する所謂製菓用の発泡機、一般に乳化分散等に利用されているホモミキサー、カウレスディゾルバー等の攪拌機あるいは密閉系内に空気と混合液とを連続的に挿入しながら機械的に攪拌を施し、空気を微細な気泡に分散、混合できる装置、例えば米国ガストンカウンティ社、オランダのストーク社製の連続発泡機を用いることができるが、特に制限されるものではない。

【0042】塗工層の気孔の大きさは、気泡形成・分散処理前の水性樹脂含有塗工液の組成、すなわち材料の種類、配合比率、起泡時の発泡倍率、塗工方法等、種々の要因によって影響されるので適正な条件の設定が必要になる。塗工層の気孔の大きさは、特に、機械的攪拌によって得た気泡含有樹脂塗工液中の気泡の大きさとも関係しており、概ね樹脂塗工液中の気泡が小さいほど、乾燥後の塗工層の気孔も小さくなる。気孔の大きさは塗工層の密度、強度等の面から平均直径が0.5~30 $\mu$ mの微細気孔であることが好ましく、中でも、平均直径が0.5~20 $\mu$ mの範囲のものがより好ましい。塗工層の気孔の大きさは、塗工層表面の一部を光学顕微鏡で写真撮影し、画像解析装置で計測することによって測定することができる。

【0043】シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で片面2~40g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。塗工量が2g/m<sup>2</sup>より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分

に被覆するのが困難になることが多い。また、40g/m<sup>2</sup>を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、5~25g/m<sup>2</sup>の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてもよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。本発明の低密度塗工シート、低密度キャスト塗工シート、及び低密度泡塗工シートは優れた断熱性と、表面平滑性を有し、例えば、溶融熱転写用受像紙、インクジェット用紙、及びそれらの原紙、或いはPPC用紙等として使用することが出来る。

【0044】更に、低密度の感熱記録シートは本発明の好ましい実施態様であり、低密度シートを支持体として、この支持体表面に、感熱記録材料を含有する塗工液を塗工、乾燥して感熱記録層を形成することによって得られ、軽量であるばかりでなく、支持体の低密度シートが断熱性を有しているために高感度という特徴を有する。本発明の感熱記録材料としては、電子供与性発色性染料前駆体、電子受容性顕色剤、及び接着剤を必須成分とする。

【0045】電子供与性発色性染料前駆体としては、感圧記録体、感熱記録体等の分野で公知のものが挙げられる。具体的には、(1)トリアリールメタン系化合物として、例えば、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなど。(2)ジメチルフェニルメタン系化合物としては、例えば、4,4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオラミンなど。(3)キサンテン系化合物として、例えばロードミンB-アニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシル-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-( $\beta$ -エトキシエチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-( $\alpha$ -クロロプロピル)アミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン等を挙げることが出来る。これらの染料前駆体は、単独、または2種以上を併用して



用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0046】電子受容性顔色剤としては、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体が好ましく、特にビスフェノール類が好ましい。これらを具体的に例示すると、フェノール類としては

ー

オクチルフェノール、

ー

tert-ブチルフェノール、

ー

フェニルフェノール、  
2, 2-ビス(

ー

ヒドロキシフェニル)プロパン、  
2, 2-ビス(

ー

ヒドロキシフェニル)ペンタン、  
1, 1-ビス(

ー

ヒドロキシフェニル)ヘキサン、  
2, 2-ビス(

ー

ヒドロキシフェニル)ヘキサン、  
1, 1-ビス(

ー

ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、  
2, 2-ビス(ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、  
ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。これらの顔色剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0047】また接着剤として、例えば、種々の分子量およびケン化度のポリビニルアルコールおよびその誘導体、澱粉、その誘導体および例えば酸化澱粉のような各種化工澱粉、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースおよびエチルセルロース類のセルロース誘導体、ニカワ、カゼイン、大豆蛋白、ゼラチン等の非イオン性の樹脂を挙げることが出来る。これらの接着剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0048】感熱記録層用塗工液には他に、増感剤、無機または有機顔料、ワックス類、金属石鹸、紫外線吸収剤、保存性安定剤、蛍光染料、着色染料等を必要に応じて添加することが出来る。増感剤としては、例えばステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチロールベヘニン酸アミド、パルミチン酸アミド類の脂肪酸アミド、

ー

ベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ

ー

クロルベンジル、シュウ酸ジ

ー

メチルベンジル、アジピン酸ジ

ー

クロルベンジル、1, 2-ビス(3-メトキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタンなどの他、各種公知の熱可塑性物質を添加することができる。これらの増感剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0049】感熱記録層の塗工量は、乾燥重量で片面2~40 g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。塗工量が2 g/m<sup>2</sup>より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分に被覆するのが困難になることが多く、濃度が低くムラのある

記録しか得られない。また、40 g/m<sup>2</sup>を超える場合は、発色に寄与しないものが増え、製造コストの上昇に見合った効果が得られない。中でも、発色の均一性や濃度の点で、5~25 g/m<sup>2</sup>の範囲の塗工量が特に好ましい。感熱記録層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてもよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。また、低密度シートに顔料と接着剤を主成分とする下塗り層を予め設けた低密度シートに感熱記録層を設けたものは発色の均一性が特に優れ好ましい。更に感熱塗工層の上に保護層を設けてもよい。その際の塗工機械は同一である必要はない。塗工装置は、上記低密度塗工シートの場合と同様の装置が使用できる。

【0050】上記低密度塗工シート、或いは低密度感熱記録シート等は、塗工、乾燥後、カレンダーによって仕上げることも可能である。カレンダー仕上がりには、グロスあるいはマットカレンダーとして、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトコンパクトカレンダー等の金属またはドラムと弾性ロールよりなる各種カレンダーが、オンマシンまたはオフマシンで任意に選択し使用できる。

#### 【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げてより具体的に説明するが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例において「部」および「%」とあるのは特に断らない限り「固形分重量部」および「重量%」を示す。

#### 実施例1

針葉樹晒クラフトパルプ絶乾50 gに、エビクロルヒドリン(和光純薬(株)製)2 gをイソプロパノール20 mlに溶かした溶液、5%濃度の水酸化ナトリウム溶液20 ml、及び水を加えて全量を250 gとして、よく混合した。この混合物を容量が1リットルの双腕型ニーダー(型式:S1-1、森山製作所製)に入れ、室温にて双腕をそれぞれ60 rpmと100 rpmで回転させ、20分間撹拌処理を施した。その後、この混合物を耐熱性のビニール袋に入れて密閉したまま80℃にて2時間加熱処理を行い架橋させた。次に、このパルプ中に残ったアルカリを水洗してよく洗浄した後、プフナー漏斗にて固形分20%まで濃縮し、繊維をよくほぐして150℃の送風乾燥器に入れ2時間で乾燥させた。乾燥パルプを乾燥器から取り出し、冷却した後、実験用ワールグブレンドによりパルプ塊を離解してフラッフ化した。このようにして得られたカールドファイバーの湿潤カールファクターは0.75、保水度は30%であった。

【0052】また、固形分濃度1%の広葉樹晒クラフト



パルプの水スラリーを、平均粒径2mmφのガラスビーズを80%充填した1.5リットル容のダイノミル(型式:KDL-PILOT型、シンマル・エンタープライゼス社製)装置に350ml/分で導入、通過させることにより数平均繊維長0.29mm、結合強化ファクター0.52の微細繊維を得た。この微細繊維の保水度を測定したところ、280%であった。以上のようにして得られたカールドファイバー90部、及び、微細繊維10部を混合したものに水を加えて固形分濃度2%に調整し、十分に攪拌し、次に対パルプ0.5%の硫酸バンドを加え、重曹にてpHを6.6に調整した後、熱水で溶解したカチオン化澱粉(商品名:エースK100、王子コーンスターチ社製)を対パルプ0.5%、中性サイズ剤(商品名:AS-262、日本PMC社製)を対パルプ0.5%、順に添加しながら攪拌して繊維スラリーを得た。このスラリーを紙料として80メッシュブロンズワイヤーを備えた角型(25cm×25cm)手抄きシートマシンのワイヤー上に坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを形成させ、ウェットプレスをかけることなく、105℃の熱風乾燥器で拘束乾燥して、シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。以下に、用いた微細繊維、カールドファイバー、および得られた

$$E(\text{GPa}) = \rho(\text{g/cm}^3) \times \{S(\text{km/s})\}^2$$

但し、 $\rho$ はシートの調湿後の密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $S$ は超音波伝播速度(km/s)を示す。シート1の弾性率を $E_1$ (GPa)、シート2の弾性率を $E_2$ (GPa)とした場合、結合強化ファクターは $\{(E_2/E_1) - 1\}$ で表される。

【0054】|数平均繊維長の測定法|カーニ繊維長測定器(型式:FS-200)により測定した。

【0055】|保水度の測定法|保水度は、JAPAN TAPPI No. 26-78に準じて測定した。カールドファイバーが乾燥状態にある場合は、次のようにした。紙料を絶乾0.5g分採取し、蒸留水100ml中に十分分散させ、そのまま24時間室温で放置して十分水を含浸させ、その後紙料を濾過器上で捕集し、次いでG2のガラスフィルターを有する遠心分離機(型式:H-103N、国産遠心器社製)の遠心管に入れ、遠心力3000Gで15分間遠心脱水した。この遠心脱水処理した試料を遠心管より取り出し、湿潤状態の重量を測定し、その後105℃の乾燥器で恒量になるまで乾燥し、乾燥重量を測定し、保水度を下記式により算出した。

$$\text{保水度}(\%) = \{(W-D)/D\} \times 100$$

但し、 $W$ は遠心脱水後の試料湿潤重量(g)、 $D$ はその試料の乾燥重量(g)である。また微細繊維の場合は、固形分濃度を6~9%の範囲に調整し、試料を絶乾重量で0.7gとなるように採取し、G3のガラスフィルターを有する遠心管に入れ、前記と同様にして遠心脱水処理を行い、湿潤重量と乾燥重量から上記式によって保水

シートについての評価方法を示す。

#### 【0053】評価方法

|結合強化ファクターの測定方法|広葉樹晒クラフトパルプ50部、針葉樹晒クラフトパルプ50部を混合し、固形分濃度2%に調整して、実験用ナイアガラビーター(容量23L)にて、カナダ標準フリーネス(CSF)500mlとなるまで叩解した。次に、この紙料絶乾3.7g分をとり薬品を加えることなく、150メッシュのワイヤーを用いて、角型(25cm×25cm)手抄マシンにてシートを形成させ、コーティング処理後、常法に従って3.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて5分間(第一プレス)と2分間(第二プレス)のウェットプレスを施した後、枠に挟んで送風乾燥機により常温にて乾燥を行った。その後130℃で2分間熱処理して坪量60g/m<sup>2</sup>のシート1を作製し、20℃、65%RHに調湿した。一方、上記NL混合叩解パルプ50部と、微細繊維50部をよく混合した原料から絶乾3.7g分をとり、同様の方法にてシート2を作製し、20℃、65%RHにて調湿した。シート1及び2の密度を測定した後、動的ヤング率測定器(野村商事(株)製、型式:SST-210A)を用いて超音波伝播速度を測定し、シート1及び2の弾性率(GPa)を以下の式で計算した。

度を算出した。

【0056】|湿潤カールファクターの測定法|蒸留水に室温で24時間浸漬した後の100本のカールドファイバーを顕微鏡用スライドガラス上に置き、画像解析装置を利用して、繊維1本ごとの実際の(直線状の)長さ、 $LA(\mu\text{m})$ 及び最大投影長さ(繊維を囲む長方形の最長辺の長さに等しい) $LB(\mu\text{m})$ を測定し、湿潤カールファクターを下記式から求め、その平均値を用いた。湿潤カールファクター $= (LA/LB) - 1$

【0057】|シート物性|得られたシートについて、坪量はJIS P 8142、厚さと密度はJIS P 8118、及び引張強度(裂断長)はJIS P 8113に基づいて求めた。

【0058】|平滑度の測定法|シート表面の平滑度は、JIS P 8119に基づき、ベック平滑度試験機により測定した。

【0059】また、顔料としてカオリン70部、軽質炭酸カルシウム30部、接着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス10部(固形分)、酸化澱粉3部、分散剤(商品名:アロンT40、東亜合成化学工業社製)1部とからなる固形分濃度60%の塗工液を調製した。上記の如くして得た塗工液を乾燥重量で片面当たり15g/m<sup>2</sup>となるようにメイヤーバーにて前記シートの片面に塗工した後、120℃の熱風乾燥機で1分間乾燥した。乾燥後、もう片面に同様の塗工液を15g/m<sup>2</sup>となるように塗工した後、同様に乾燥させて塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表

1に示した。

#### 【0060】実施例2

固形分濃度3%の針葉樹漂白クラフトパルプの水スラリーを12インチリファイナ（熊谷理機工業社製）にて繰返し処理し、CSF200mlの微細繊維を得た。この微細繊維の数平均繊維長は0.35mm、結合強化ファクターは0.17、及び保水度は160%であった。この微細繊維10部と、実施例1と同様にして得られたカールドファイバー90部の混合物に水を加えて固形分濃度2%に希釈し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に攪拌して繊維スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は実施例1と同様にして坪量200g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。この得られたシートに実施例1と同様の塗工液を片面20g/m<sup>2</sup>になるように両面に塗工し、塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0061】実施例3

固形分濃度1%の広葉樹晒クラフトパルプの水スラリーを、平均粒径2mmのガラスビーズを充填した1.5リットル容のダイノミル（型式：KDL-PILOT型、シンマル・エンタープライゼス社製）装置に450ml/分で導入、通過させることにより数平均繊維長0.31mm、結合強化ファクター0.43、及び保水度220%の微細繊維を得た。この微細繊維25部と、湿潤カールファクターが0.65で、保水度60%の市販のカールドファイバー（商品名：NHB416、米国ウェアーハウザー社製）75部とを混合し水を加えて固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に分散した繊維スラリーを得た。このスラリーを紙料としてシートを作製した以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0062】別に、顔料としてカオリン80部と重質炭酸カルシウム20部、接着剤として酸化澱粉4部とスチレン-ブタジエン共重合体14部（固形分）からなる濃度55%の下塗り塗工液を調製した。次いで、この塗工液を坪量60g/m<sup>2</sup>の上記シートに片面10g/m<sup>2</sup>となるようにメイヤーバーにて塗工、乾燥を行い、下塗り塗工層を有するシートを得た。一方、顔料としてカオリン90部と軽質炭酸カルシウム10部、接着剤としてカゼイン13部（固形分）とアクリル酸/ブタジエン/メチルメタクリレート（比率2:33:65）共重合体ラテックス12部（固形分）からなる固形分濃度55%のキャスト塗工液を調製し、これを上記下塗り塗工層を有するシートの上に乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗工し、この塗工層が湿潤状態にある間に、直ちに表面温度90℃に加熱されたクロムメッキされた鏡面ドラムに圧接、乾燥し、鏡面ドラムから剥離してキャスト塗工したシートを得た。このシートの物性測定を行ない、結

果を表1に示した。

#### 【0063】実施例4

実施例3で用いた市販のカールドファイバー（商品名：NHB416、米国ウェアーハウザー社製）60部と、実施例1で用いた数平均繊維長0.28mm、結合強化ファクター0.52、保水度280%の微細繊維20部、更に650mlCSFまで実験室ナイアガラビーター（容量23L）で叩解した針葉樹晒クラフトパルプ20部を混合し、水を加えて固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に分散した繊維スラリーを得た。このスラリーを紙料とした以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。水性ポリウレタン樹脂（商品名：NeoRez R-960、ゼネカ（株）製）100部、高級脂肪酸系整泡剤（商品名：SNフォーム200、サンノアコ（株）製）5部、粘度調節用カルボキシメチルセルロースナトリウム（商品名：AGガム、第一工業製薬（株）製）5部からなる固形分濃度35%の水性ポリウレタン樹脂混合液を調製し、これを攪拌機（商品名：ケンミックスアイコーPRO、（株）愛工舎製作所製）にて、攪拌速度490rpmで7分間攪拌して発泡させ、発泡倍率4.3倍の気泡含有樹脂塗工液を得た。発泡処理後直ちに、この塗工液を坪量60g/m<sup>2</sup>のシートの上にアプリケーションバーを用いて乾燥後の塗工量が15g/m<sup>2</sup>となるように塗工して低密度泡塗工シートを得た。この塗工層表面の数平均気孔直径は、5.4μmであった。また、シートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0064】実施例5

実施例3で用いた紙料に紙力増強剤であるポリアクリルアミド樹脂（商品名：AF-100、荒川化学工業社製）を絶乾換算で繊維重量当り0.5%添加した以外は、実施例1と同様にして坪量45g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、15%ヒドロキシエチルセルロース水溶液7部、水73部からなるA液（発色剤分散液）とビスフェノールA20部、15%ヒドロキシエチルセルロース7部、ベトロライトR-50（商品名：マイクロクリスタリンワックス、ハリコ社製）5部からなるB液（顕色剤分散液）をそれぞれサンドミルにて別々に分散させた後、A液15部、B液40部、炭酸カルシウム20部、10%ポリビニルアルコール（商品名：PVA117、クラレ社製）50部を取り、混合して感熱記録層用の塗工液を調製した。上記坪量45g/m<sup>2</sup>のシートの上に感熱記録層用塗工液を乾燥塗工量が15g/m<sup>2</sup>となるようにメイヤーバーにて塗工し、乾燥させた。得られた感熱記録シートを調湿後、スーパーカレンダー処理し、表面の平滑度500秒の感熱記録シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。発色は、感熱紙印字装置

(商品名: TH-PMD、大倉電気社製)を使用し、印字電圧24V、印可エネルギー0.34mJ/dotで印字発色させ、その濃度をマクベス濃度計を用いて測定した。結果を表1に示した。

#### 【0065】実施例6

実施例2と同様にして得られた低密度シートに、実施例1と同様の塗工液を10g/m<sup>2</sup>ずつ二回重ね塗工して片面20g/m<sup>2</sup>になるように両面に塗工し、塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0066】比較例1

ニーダーでの処理時間を60分間とした以外は、実施例1と同様にして得られた湿潤カールファクター1.1、保水度30%のカールドファイバー90部と、実施例2で用いたリファイナー叩解による微細繊維10部を混合して水を加え固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加して、十分に分散した繊維スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例1と同様の塗工液を片面15g/m<sup>2</sup>の塗工量で両面塗工して塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

【0067】比較例2リファイナーでCSF350mlまで広葉樹晒クラフトパルプを繰り返し叩解した以外は実施例2と同様にして得られた数平均繊維長0.45m

m、結合強化ファクター0.13、保水度130%の繊維を得た。この繊維10部をダイノミル処理による微細繊維の代わりに用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製し、このスラリーを紙料として手抄シートマシンでウェットシートを作製した後、常法に従い3.5kg/cm<sup>2</sup>のウェットプレスをかけた以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例3と同様に下塗り塗工、キャスト塗工を行い、キャスト塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0068】比較例3

湿潤カールファクター0.33と保水度135%の針葉樹晒クラフトパルプ(変形を付与していない未処理のパルプ)75部と、実施例1で用いた数平均繊維長0.28mm、結合強化ファクター0.52、保水度280%の微細繊維25部を混合したものを紙料として用いた以外は実施例1と同様にして坪量45g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例5と同様の感熱記録層用塗工液を塗工し、その後スーパーカレンダー処理して、表面の平滑度500秒の感熱記録シートを得た。さらに実施例5と同様に感熱印字装置にて印字し、その濃度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0069】

#### 【表1】

	未塗工シート		塗工シート				
	坪量 (g/a <sup>2</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	坪量 (g/a <sup>2</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張強度 (kg)15mm	平滑度 (秒)	感熱印字 濃度
実施例1	60.8	0.09	91.9	0.13	1.81	27	—
実施例2	201	0.09	243	0.11	4.08	25	—
実施例3	56.6	0.22	74.8	0.29	2.36	2100	—
実施例4	61.1	0.33	76.1	0.29	4.34	3	—
実施例5	45.3	0.22	60.5	0.36	2.67	510	1.35
実施例6	201	0.09	245	0.11	4.10	38	—
比較例1	60.4	0.08	92.4	0.12	0.66	1	—
比較例2	61.1	0.18	76.5	0.22	0.99	630	—
比較例3	45.5	0.48	60.3	0.74	3.14	515	1.21

【0070】表1から明らかなように、本発明の低密度塗工シートは、低密度でありながら強度が強く、シート表面の平滑性も優れている(実施例1~3、比較例1~2)。実施例4の場合、塗工表面に気孔があるため測定法の問題から平滑度が低くなっているが、目視での平滑性は優れている。比較例3で示すように通常のパルプ原料で強度を上げようとすると、密度が高くなり低密度状態で強度を強くすることは困難である。また、実施例5

を比較例3と比較すると、感熱塗工液を塗工した場合、本発明の低密度感熱記録シートの方が感熱印字濃度が高く、感度向上効果のあることがわかる。また、カレンダー処理での密度変化は、本発明の低密度感熱記録シートの場合、圧縮回復性があるため密度の上昇が少なく低密度を維持しているのに対し、通常パルプシート(比較例3)では、シートの空隙が潰れて密度が大きくなる。また、重ね塗り加工した場合、平滑性が良くなることがわ

かる（実施例6）。

【0071】

【発明の効果】本発明は低密度で、十分な強度を有し、かつ表面の平滑性が良好で、各種の印刷用紙、包装用

紙、情報記録紙等に使用される低密度塗工シートを提供するという効果を奏する。更には、本発明は高感度の低密度感熱記録シートを提供するという効果を奏する。